

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02145498 A**

(43) Date of publication of application: **04.06.90**

(51) Int. Cl

**C30B 29/32**  
**C30B 1/02**

(21) Application number: **63297844**

(22) Date of filing: **25.11.88**

(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(72) Inventor: **TAKAGI HIROSHI**  
**MORI YOSHIAKI**  
**SAKABE YUKIO**

**(54) PRODUCTION OF BARIUM TITANATE SINGLE CRYSTAL**

**(57) Abstract**

**PURPOSE:** To make possible to industrially produce single crystal by mixing specific amount of oxide of Mg, Mn or Ni, etc., into barium titanate raw material, molding to consolidated material and burning.

**CONSTITUTION:** For instance,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  of  $\approx 99.95\%$  purities are mixed so as to form  $\text{BaTiO}_3$ . At least one of  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  is added to 100mol said  $\text{BaTiO}_3$  raw material so as to be 0.25-1.5mol of said additive, as a shape of oxide, carbonate or chloride of  $\approx 99.5\%$  purity. Said materials are mixed in a polypot mill using agate balls and calcined at about  $1100^\circ\text{C}$  for about 3 hour, then calcined powder is molded under a pressure of about  $2500\text{kgf/cm}^2$  to obtain consolidated material, thus burned at about  $1400-1450^\circ\text{C}$ . By said method, single crystal having  $\approx 1\text{mm}^3$  size is able to be grown in good reproducibility.

**COPYRIGHT:** (C)1990,JPO&Japio

(16)  
(2)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-145498

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 30 B 29/32  
1/02

識別記号

庁内整理番号

8518-4G  
8618-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)6月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全2頁)

⑮ 発明の名称 チタン酸バリウム単結晶の製造方法

⑯ 特 願 昭63-297844

⑰ 出 願 昭63(1988)11月25日

⑱ 発 明 者 鷹 木 洋 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑲ 発 明 者 森 嘉 朗 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑳ 発 明 者 坂 部 行 雄 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

㉑ 出 願 人 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神2丁目26番10号

㉒ 代 理 人 弁理士 筒井 秀隆

明 細 書

1. 発明の名称

チタン酸バリウム単結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

チタン酸バリウム原料 100モルに対し、 $MgO$ 、 $MnO$ 、 $HfO$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Pb_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、又は $ZnO$ のうち少なくとも1種類をその合計量が0.25~1.5モルになるように添加し混合する工程と、該混合された原料を圧密体成形する工程と、該圧密体を焼成する工程とを含むチタン酸バリウム単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はチタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )単結晶の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

チタン酸バリウムセラミックスは、誘電体材料や熱電体材料として電子工業の分野で広く利用されている。

チタン酸バリウムセラミックスは、チタン酸バ

リウムの微粉末を成形・焼結させて得られた多結晶体であるが、セラミックスに比べて単結晶は結晶方位が一定方向にそろっているため、一般に性能指数が高い。チタン酸バリウムにおいても、セラミックスの形態で利用するよりも単結晶の形態で利用した方が誘電率や熱電係数を高くすることができる。

従来より知られているチタン酸バリウム単結晶の製造方法としては、 $KF$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $KCl$ または $BaCl_2$ などの溶剤を用いた溶液法がある。即ち、チタン酸バリウム原料に上記の溶剤を添加し、るつぼ内で溶融した後、1~2日間冷却してチタン酸バリウム単結晶を育成させ、その後、同時に固化した溶剤を酸性溶液などで溶解させて除去し、チタン酸バリウム単結晶を取り出す方法である。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上述の製造方法の場合には、チタン酸バリウムセラミックスを製造する方法に比べて操作が複雑で、長時間を必要とし、また得られた単結晶の品質も安定させ難いため、工業的に

は利用されていない。

そこで、本発明の目的は、工業的に利用可能な

チタン酸バリウム単結晶の製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明のチタン酸バリウム単結晶の製造方法は、チタン酸バリウム原料 100モルに対し、 $MgO$ 、 $MnO$ 、 $NiO$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 又は $ZnO$ のうち少なくとも1種類をその合計量が0.25~1.5モルになるように添加し混合する工程と、該混合された原料を圧密体に成形する工程と、該圧密体を焼成する工程とを含むものである。

〔作用〕

即ち、チタン酸バリウム原料に微量の添加物を加えることにより、従来のセラミックスと同様の製造方法によって単結晶を得ることができる。添加物の量を0.25~1.5モルの範囲に限定した理由は、添加量がこの範囲外になると、圧密体を焼成しても育成される単結晶が微細であり、セラミッ

クスと同様となるからである。

〔実施例〕

本発明にかかるチタン酸バリウム単結晶の具体的製造方法を説明する。

まず、純度99.95%以上の $BaCO_3$ および $TiO_2$ を $BaTiO_3$ となるように調合し、 $BaTiO_3$ 原料100モルに対して、 $MgO$ 、 $MnO$ 、 $NiO$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 又は $ZnO$ のうち少なくとも1種類をその合計量が0.25~1.5モルになるように、純度99.5%以上の酸化物、炭酸塩又は塩化物の形で添加し、メノウボールを用いたポリボットミル中で混合した後、 $1100^{\circ}C$ で3時間仮焼した。得られた仮焼粉を2500 $kgf/cm^2$ の圧力で成形し、直径10mm、厚さ1mmの大きさの圧密体を得た。この圧密体をSICを発熱体とする電気炉中で $1400\sim 1450^{\circ}C$ で焼成した。なお、昇温速度及び降温速度は $50\sim 500^{\circ}C/h$ の範囲に設定した。そして、得られた焼成物を反射顕微鏡で観察し、結晶の大きさを測定した。

測定の結果、 $MgO$ 、 $MnO$ 、 $NiO$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 又は $ZnO$ のうち少なくとも1種類を合計量

- 3 -

0.25~1.5モル添加した場合には、 $1mm^2$ 以上の大きさの単結晶が再現性よく育成され、最大のものは圧密体焼成物の全ての部分が1つの単結晶(約 $50mm^2$ )となった。一方、上述の酸化物の添加量が0.25~1.5モルの範囲から外れると、圧密体焼成物は $1mm^2$ 未満の単結晶粒子の集合体からなるセラミックスとなった。

〔発明の効果〕

以上の説明で明らかなように、本発明によればチタン酸バリウム原料100モルに対し、 $MgO$ 、 $MnO$ 、 $NiO$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 又は $ZnO$ のうち少なくとも1種類をその合計量が0.25~1.5モルになるように添加し、添加された原料を圧密体に成形した後、焼成することにより単結晶を製造するようにしたので、セラミックスと同様の製造方法によって単結晶を得ることができる。つまり、従来の溶液法に比べて操作が簡単で、短時間に製造でき、しかも得られた単結晶の品質を安定させやすいため、工業的に利用可能性の高い製造方法を実現できる。

- 5 -

- 620 -

BEST AVAILABLE COPY